

(19) Japan Patent Office (JP) (11) Laid Open Patent Application (Kokai)

(12) Publication of Laid Open Patent (A) 62-14869

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> Identifying Symbol Intra-Office Adjustment Number

A 63 B 37/06 2107-2C

//C 08 K 3/22 CAM

5/09 CAM 6845-4J

5/13 CAM 6845-4J

C 08 L 9/00 6714-4J

(43) Publication Date: January 23, 1987

Request for Examination: not yet requested

Number of Claims: 2

(Total number of pages in the original Japanese text: 6)

---

(54) Title of Invention Solid Golf Ball

(21) Patent Application 60-151289

(22) Patent Application Date: July 11, 1985

(72) Inventor: Kunio Kageyama

1331 Kasama-cho Totsuka-kun

Yokohama-shi, Japan

(72) Inventor: Morihisa Machida

2-17-16 Sensugaya

Kamakura-shi, Japan

(72) Inventor: Yoshihiro Inomata

274 Kami Yoshizawa

Hiratsuka-shi, Japan

(71) Applicant: Yokohama Rubber Co., Ltd.

5-36-11 Shinbashi, Minato-ku

Tokyo, Japan

(74) Patent Agent: Patent Attorney Shinichi Ogawa and two other persons

---

## Specification

### 1. Title of Invention Solid Golf Ball

### 2. Scope of Patent Claim

1. A solid golf ball which is made up of a composition which contains (a) 100 parts of a polybutadiene rubber backing with 40 % repeating units of a cis-1,4 configuration; (b) 10 to 60 parts of metal salts of  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) 2 to 30 parts of dihydric phenol relative to the aforementioned 100 parts of rubber backing; (d) a compound obtained by generating 0.5 to 5 mol formaldehyde relative to the aforementioned 1 mol dihydric phenol; and (e) 1 to 30 parts of a Group III or IV [metal] oxide;

Best Available Copy

2. A solid golf ball with a core which is made up of a composition which is provided with (a) 100 parts of a butadiene rubber backing with at least 40 % repeating units of cis-1,4-configuration; (f) 5 to 50 parts of  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid; (g) the aforementioned  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid and a metal oxide of at least the same mol; (c) 2 to 30 parts of a dihydric phenol relative to the aforementioned 100 parts of the rubber backing; (d) a compound which produces 0.5 to 4 mol of formaldehyde relative to the aforementioned dihydric phenol; and (e) 1 to 30 parts of a Group III or a Group IV oxide.

### **3. Detailed Description of Invention** **(Technical Field of the Invention)**

The present invention relates to a durable solid golf ball which has good impact resilience.

#### **[Description of the Prior Art]**

Important characteristics of golf balls include durability (strength), flight characteristics (impact resilience) and feeling (striking feeling), however, it is particularly difficult to improve their durability and impact resilience of these golf balls.

In the prior art, bobbin winding golf balls which were provided with a variety of characteristics were used for a long time. In recent years, golf balls with a solid core have been developed as an alternative to the conventional bobbin winding golf balls. These were superior to the bobbin winding golf balls in impact resilience. The core of these solid golf balls usually comprised a backing made of polybutadiene to which was added an acrylic or methacrylate and zinc oxide or other co-cross linking agent as well as a free radical initiator, anti-oxidant and the like.

The co-cross linking agent in this case carried out the most important function of manifesting the aforementioned characteristics in the golf ball. However, although the hardness--that is, the compression (the force (kg) required to compress the ball at 2.54 mm)--increased in proportion to the amount compounded, the impact resilience accompanying this declined considerably.

In addition, when an organic peroxide was used as a free radical initiator, the impact resilience tended to increase by increasing the amount of organic peroxide added. However, when the appropriate bridging and grounding were not carried out, the durability declined. When the amount of the antioxidant used was varied, the impact resilience and the durability tended to improve as the amount of antioxidant was decreased. However, the compression declined and it could not be used for practical purposes.

As a result, the vital technical objective of the present invention is to provide a golf ball with improved characteristics, in particular, increased impact resilience and improved durability.

#### **[Objective of the Invention]**

It is an object of the present invention to provide a solid golf ball with high impact resilience and with outstanding durability.

### **[Constitution of the Invention]**

The gist of the present invention is as follows: it is a solid golf ball which has a core which is made up of a composition which comprises: (a) 100 parts of a polybutadiene rubber backing rubber 40 % repeating units of a cis-1,4 configuration; (b) 10 to 60 parts of metal salts of  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) 2 to 30 parts of dihydric phenol relative to 100 parts of the aforementioned rubber backing; (d) a compound obtained by generating 0.5 to 5 mol formaldehyde relative to the aforementioned 1 mol dihydric phenol; and (e) 1 to 30 parts of a Group III or IV [metal] oxide.

The gist of the present invention is as follows: it is a solid golf ball with a core which is made up of a composition which is provided with (a) 100 parts of a butadiene rubber backing containing 40 % repeating units of cis-1,4-configuration; (f) 5 to 50 parts  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid; (g) the aforementioned  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid and a metal oxide of at least the same mol; (c) 2 to 30 parts of a dihydric phenol relative to the aforementioned 100 parts of rubber backing; (d) a compound which produces 0.5 to 4 mol of formaldehyde relative to the aforementioned dihydric phenol; and (e) 1 to 30 parts of a Group III or a Group IV oxide.

Next, we shall describe the constitution of the present invention.

#### **(1) Rubber Backing**

The rubber backing used in the present invention is a polybutadiene rubber with repeating units of 40 % and preferably 90 % cis-1,4 configuration. When the cis-1,4 configuration is less than 40 %, the flying characteristics do not improve so that it is difficult to obtain the solid golf ball which is the objective of this invention. The aforementioned polybutadiene should be used alone for this rubber backing. However, rubber constituents, such as natural rubber, isoprene rubber, styrene—butadiene rubber and the like may be appropriately compounded if necessary.

#### **(2) $\alpha$ , $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid and metal salts of it**

The  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid may be an  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated monocarboxylic acid, a dicarboxylic acid or a dicarboxylic acid monoester. Specific examples of these are as follows: acids such as acrylic acid, metacrylate, cinnamic acid, crotonic acid, sorbic acid, maleic acid, fumaric acid and itaconic acid as well as monoesters of dicarboxylic acid (for example, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and the like).

The following are examples of the metal salts of this  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid which may be used: zinc salt, magnesium salt, calcium salt, aluminum salt and the like may be used, however, other metal salts may also be used.

#### **(3) Metal oxides**

Metal oxides are compounds which act not only to neutralize the existing carboxylic acid base and to form an ionomer bridge but to adjust the amount of bridging agent obtained and to increase the hardness. Examples of these metal oxides are as follows: zinc oxide, magnesium

oxide, aluminum oxide, calcium oxide and the like, however, the selections are not necessarily restricted to these.

**(4) Dihydric phenols**

Dihydric phenols have two phenol hydroxide bases. Examples are resorcinol, hydroquinone, catechol, 4,4' dihydroxydiphenyl and the like. These are not effective when used alone. However, resinification is carried out during the bridging reaction of the rubber, the bridging with the rubber is carried out, the bridging density of the rubber is increased and the modulus is upgraded by combining with the compound which produces formaldehyde.

**(5) Compound which produces formaldehyde**

Examples of the compound are as follows: hexamethylenetetramine, trioxane, tetraoxane, hexamethylolmelamine, hexamethoxymethylmelamine, paraformaldehyde, methylal, resol resins and the like, however, the compound which may be used is not necessarily restricted to these.

**(6) Group III or Group IV oxides**

Examples of these are as follows:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SbO}_3$  and the like.

These oxides are required because they are indispensable to efficiently producing formaldehyde from an amine containing compound such as hexamethylenetetramine. When Group I and Group II oxides are used, the basicity is strong. When these are used, the decomposition reaction is too slow and the balance of the reaction is insuitable. The methylenation reaction on the dihydric phenol is not carried out efficiently.

As a result, the Group III or Group IV oxides are capable of forming an outstanding bridge configuration when the compound which can produce the formaldehyde contains nitrogen. Further, the amount used must be a metal atom equivalent which corresponds to the N atom.

In the present invention, the composition (hereinafter referred to as "composition A") which contains (a) the aforementioned rubber backing; (b) metal salts of the aforementioned  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid; (c) the aforementioned dihydric phenols; (d) the aforementioned compound which produces the formaldehyde; and (e) the aforementioned Group III or Group IV oxides is used for the core of the golf ball.

In the present invention, the composition (hereinafter referred to as "composition B") which contains (a) the aforementioned rubber backing; (f) the aforementioned  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid; (g) the aforementioned metal oxide; (c) the aforementioned dihydric phenol; (d) the aforementioned compound which produces formaldehyde; and (e) the aforementioned Group III or Group IV oxides is used for the core of the golf ball.

The amount of dihydric phenol compounded in the aforementioned composition A and composition B is 2 to 30 parts relative to 100 parts of the backing. When the amount compounded is less than 2 parts, the resinified portion and the bridging part are small, the

bridging density is not increased and no upgrading in strength is evident. In addition, when the amount compounded exceeds 30 parts, the resinification increases so that the strength increases considerably, although the impact resilience declines and the original flying performance declines.

The amount of the compound obtained by producing formaldehyde which is compounded in the aforementioned composition A and composition B should be 0.5 to 4 mol and preferably 0.7 to 1.8 mol relative to 1 mol of the dihydric phenol. By using the compound obtained by producing the formaldehyde, a bridging configuration is formed and a type of IPN (interpenetrating polymer network) is formed. As a result, the amount of this compound which is compounded is linked to the amount of the dihydric phenol used and can be stoichiometrically determined.

The amount of the Group III or Group IV compound compounded in the aforementioned composition A and composition B should be 1 to 30 parts. When less than 1 part is compounded, formaldehyde cannot be produced efficiently from the formaldehyde producing compound; and an amount exceeding 30 is simply not necessary.

The amount of metal salt of the  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid should be 10 to 60 parts and preferably 20 to 40 parts relative to 100 parts of the rubber backing. When the amount compounded is less than 10 parts, the compression declines. Meanwhile, when the amount compounded exceeds 60 parts, the compression increases.

The amount of the  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid in the aforementioned composition B should be 5 to 50 parts and preferably 10 to 30 parts relative to 100 parts of the rubber backing. When the amount compounded is less than 5 parts, the compression decreases. Meanwhile, when the amount compounded exceeds 50 parts, it causes an increase in the compression and a decline in the impact resilience and is not suitable for practical use.

The amount of the metal oxide which is compounded in the aforementioned composition B should be at least equimolar with the  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid.

The  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid in the aforementioned composition B reacts with the metal oxide. At the same time the ethylene unsaturated bond is polymeric so that graft polymerization takes place on the rubber backing. The ethylene unsaturated bond of the metal salt of the  $\alpha$ ,  $\beta$ --ethylene unsaturated carboxylic acid is polymeric even in the aforementioned composition A so that graft polymerization takes place and the same type of effect is produced.

A free radical initiator is added to composition A and composition B and if necessary, other compounding agents such as a bulking agent and an antioxidant may be added if appropriate.

In making a core from the compositions mentioned above, a free radical initiator and the compounding components--exclusive of compounds which produce the formaldehyde--are compounded and are kneaded evenly. Then, a free radical initiator and a compound obtained by

producing formaldehyde are kneaded, heated and vulcanized and integral formation may be carried out. A solid golf ball with a double structure can be manufactured by covering this core. Any of the following may be used for the covering: balata, polyurethane, nylon, ionomers and the like, although there are no particular restrictions on the material which may be used. Usually ionomers with a thickness of approximately 1.0 to 3.0 mm are used. Further, these compositions may be used not only for two piece golf balls, but for one piece and three piece golf balls as well.

#### **[Effectiveness of Invention]**

The solid golf ball which has a core made of the aforementioned composition and obtained using the present invention is a so-called IPN (interpenetrating network) hybrid composition in which the aforementioned composition brings about simultaneously (1) grafting and ion bridging to the  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylene unsaturated carboxylic acid or a polybutadiene of its metal salt during vulcanization; and (2) resinification using a compound which produces dihydric phenol / formaldehyde and bridging with the polybutadiene. As a result, it provides an unexpected resilience and breaking strength. It provides a long flying distance and has outstanding durability.

Next, we shall describe the effectiveness of the present invention by referring to practical embodiments and comparative embodiments of the invention.

#### **Practical Embodiments and Comparative Embodiments**

We manufactured a variety of compositions (Standard Embodiment 1, Practical Embodiments 1 through 6; and Comparative Embodiment 1).

The method of preparing these compositions is as follows. First we mixed the compounding components—exclusive of compounds which produce formaldehydes such as dicumyl peroxide and hexamethylenetetramine—for ten to fifteen minutes at a mixing temperature which ranged from 120°C to 150°C using an ordinary closed mixer and the like. Then, we mixed the dicumyl peroxide and the hexamethylenetetramine into these at a temperature range of 60°C to 70°C.

We vulcanized the resulting plate like sheet of the unvulcanized compound for 20 to 30 minutes at 140°C to 160°C using a core mold and solidified it to form a core. Then we covered it with ionomers using either the injection formation method or the compression formation method and obtained a two piece golf ball. The physical properties of these golf balls are indicated in Table 1 as follows [Translator's note: Table 1 is on the last page].  
(the rest of this page has been left blank on purpose)

Notes):

- \* 1 "BR-1220" manufactured by Nippon Zeon Co., Ltd.
- \* 2 "RT" manufactured by Satmar Co., Ltd.
- \* 3 manufactured by Kanto Chemical Co., Ltd.
- \* 4 "Number Three zinc white" manufactured by Seido Chemical Co., Ltd.
- \* 5 "NipSeal VN3AQ manufactured by Japan Silica Co., Ltd.
- \* 6 "Percumyl D" manufactured by Nippon Kagaku Co., Ltd.

- \* 7 "Resorcinol " manufactured by Sumitomo Chemical Industries Co., Ltd.
- \* 8 "Noxella H" manufactured by Ouchi Shinko Kagaku Co., Ltd.
- \* 9 The compression strength was measured up to breaking; indicated at index using the Standard Embodiment I as 100.
- \*10 Based on JIS S 7005. Height of rebound after falling from height of 120 cm.
- \*11 Strength at 2.54 mm compression was measured and indicated at index using the Standard Embodiment as 100.

Practical Embodiments 1 through 5 and Comparative Embodiment 1 involved (1) mixing resorcinol and hexamethylenetetramine with Standard Embodiment 1; (2) grafting the zinc acrylate to the polybutadiene through pressurization, heating and vulcanization; (3) resinification using the resorcinol and the hexamethylenetetramine; and (4) bridging with the rubber.

In Practical Embodiments 1 through 5, the durability and the impact resilience were upgraded over a wide range of temperatures. A practical level of compression was imparted and good characteristics were obtained.

In Comparative Embodiment 1 in which the amount of resorcinol and hexamethylenetetramine were increased, the durability was further upgraded, however, the impact resilience declined and was of no practical use.

In Practical Embodiment 6, an acrylic was used instead of the zinc acrylate and the zinc white was compounded to an equivalent mol of the aforementioned acrylic. This Practical Embodiment 6 indicated higher values for both durability and impact resilience than were found in the Standard Embodiment 1.

Patent Agents   Patent Attorney   Shinichi Ogawa  
                         Patent Attorney   Yoshiteru Noguchi  
                         Patent Attorney   Kazuhiko Saika

Table 1

Compound Compon.	Standard Embod.	Practical Embodiments						Comp. Embod.
		1	2	3	4	5	6	
Polybutadiene Zinc acrylate Acrylic acid Zinc white Silica Antioxidant Dicumyl peroxide Resorcinol Hexamethylene melamine	*1	100	100	100	100	100	100	100
	*2	20	20	20	20	20	20	20
	*3						15	
	*4	15	15	15	15	15	20	15
	*5	20	20	20	20	20	20	20
		4	4	4	4	4	4	4
	*6	5	5	5	5	5	5	5
	*7		5	10	15	25	10	35
	*8		2.5	3	4	6.5	2.5	9
Ball physical charact.	Durability (index) *9	100	105	109	130	136	105	165
	Impact resilience (cm) *10							
	0°C	88	96	96	97	95	95	91
	20°C	93	98	99	99	95	99	92
	40°C	94	98	99	97	94	98	90
	Compression (index) *11	100	101	101	110	113	100	117



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-14869

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和62年(1987)1月23日
A 63 B 37/06		2107-2C	
// C 08 K 3/22	CAM	6845-4J	
5/09	CAM	6845-4J	
5/13	CAM	6714-4J	
C 08 L 9/00			審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ソリッドゴルフボール

⑯ 特 願 昭60-151289

⑰ 出 願 昭60(1985)7月11日

⑱ 発 明 者	影 山	邦 夫	横浜市戸塚区笠間町1331
⑱ 発 明 者	町 田	守 久	鎌倉市扇ヶ谷2-17-16
⑱ 発 明 者	猪 俣	好 弘	平塚市上吉沢274
⑲ 出 願 人	横浜ゴム株式会社		東京都港区新橋5丁目36番11号
⑲ 代 理 人	弁理士 小川 信一		外2名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

ソリッドゴルフボール

### 2. 特許請求の範囲

1. (a) シス-1,4 構造を少なくとも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(b)  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩10~60重量部、(c) 前記基材ゴム100重量部に対し2価フェノール類2~30重量部、(d) 前記2価フェノール類1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合物、および(e) 第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物1~30重量部を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボール。
2. (a) シス-1,4 構造を少なくとも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(i)  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸5~50重量部、(ii) 前記  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と等モル以上の金属酸化物、(c) 前記基材ゴム100重量部に対し2価フェノール類2

~30重量部、(d) 前記2価フェノール類1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合物、および(e) 第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物1~30重量部を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボール。

### 3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、高強度でかつ反発弾性に優れたソリッドゴルフボールに関する。

(従来技術)

ゴルフボールの重要な特性として耐久性(強度)、飛翔性(反発弾性)、フィーリング(打撃感触)等が挙げられるが、特に耐久性と反発弾性とを共に向上させることは容易ではない。

従来、糸巻きゴルフボールがこれら諸特性を備えたものとして長く用いられてきた。また、近年、糸巻きゴルフボールに代えてソリッドゴムをコアとしたゴルフボールが開発されており、これは反発弾性において糸巻きゴルフボールを超えるものである。このソリッドゴルフボール

Best Available Copy

のコアとしては、一般に、ポリブタジエンを基材とし、これにアクリル酸又はメタアクリル酸と酸化亜鉛等の共架橋剤、さらには遊離基開始剤、老化防止剤等を加えて架橋したものが用いられる。

この場合の共架橋剤は、ゴルフボールに上記諸特性を発現させる上で最も重要な役割をもつ。しかし、一般に、その配合量に比例して硬度、すなわちコンプレッション（ボールを2.54mm圧縮するのに要する力（kg））は上昇するが、それに伴って反発弾性が著しく低下してしまう。

また、遊離基開始剤として有機過酸化物を用いる場合、それを増量することにより反発弾性は高くなる傾向にあるが、適正な架橋およびグラフト化が行われないと耐久性は低下する。さらに、老化防止剤を変量した場合では、その減量と共に反発弾性および耐久性とも向上するが、コンプレッションが低下してしまい実用には供し得ないものとなる。

したがって、上記の諸特性を向上させること、

特に高い反発弾性を備えると共に耐久性を向上させることがソリッドゴルフボールについての重要な技術課題となっていた。

（発明の目的）

本発明は、高い反発弾性を備えると共に耐久性に優れたソリッドゴルフボールを提供することを目的とする。

（発明の構成）

このため、本発明は、(a)シス-1,4 構造を少なくとも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(b) $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩10~60重量部、(c)前記基材ゴム100重量部に対し2価フェノール類2~30重量部、(d)前記2価フェノール類1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合物、および(e)第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物1~30重量部を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボールを要旨とするものである。

また、本発明は、(a)シス-1,4 構造を少なく

とも40%以上有するポリブタジエンを含有する基材ゴム100重量部、(f) $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸5~50重量部、(g)前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と等モル以上の金属酸化物、(h)前記基材ゴム100重量部に対し2価フェノール類2~30重量部、(i)前記2価フェノール類1モルに対し0.5モル~4モルのフォルムアルデヒドを発生し得る化合物、および(j)第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物1~30重量部を含有する組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボールを要旨とするものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。  
(1) 基材ゴム。

本発明で用いる基材ゴムは、シス-1,4 構造を少なくとも40%以上、好ましくは90%以上有するポリブタジエンを含有するゴムである。シス-1,4 構造が40%未満では、飛翔性が向上しないので本発明の目的とするソリッドゴルフボールを得るのが困難となるからである。この基材ゴムとしては上記ポリブタジエンを単独で用

いるのが好ましいが、必要に応じて、従来からソリッドゴルフボール用基材ゴムとして用いられているゴム成分、例えば、天然ゴム、イソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等を適宜配合してもよい。

(2)  $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸およびその金属塩。

$\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和のモノカルボン酸、ジカルボン酸、又はジカルボン酸のモノエステルである。具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸、けい皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のような酸、ならびにジカルボン酸（例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など）のモノエステル類である。

この $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としては、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アルミニウム塩などが好適であるが、その他の金属塩でもよい。

## (3) 金属酸化物。

この金属酸化物は、存在するカルボン酸基を中和してアイオノマー架橋を形成する作用と、得られる架橋物の重量を調整する役目を併せもつと共に、硬度上昇に大きな役割を果す化合物である。例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化カルシウム等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

## (4) 2価フェノール類。

この2価フェノール類は、フェノール性水酸基を2個有するもので、例えば、レゾルシン、ヒドロキノン、カテコール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルなどである。これらは単独では効果はないが、ホルムアルデヒドを発生し得る化合物と組合わせることにより、ゴムの架橋反応時に同時に樹脂化し、またゴムとの架橋をも生ぜしめ、架橋密度の増加をもたらす、モジュラスを向上せしめるものである。

## (5) フォルムアルデヒドを発生し得る化合物。

この化合物としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミン、トリオキサン、テトラオキサン、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチロールメラミン、パラフォルムアルデヒド、メチラール、レゾール樹脂などであるが、これらに限定されるものではない。

## (6) 第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物。

この酸化物としては、例えば、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $SbO_3$ などが挙げられる。

この酸化物が必要な理由は、ヘキサメチレンテトラミンのようなアミンを含む化合物からホルムアルデヒドを効率よく発生させるのに不可欠だからである。第Ⅰ族、第Ⅱ族の酸化物では塩基性の強いものがあり、これを用いると、分解反応が速すぎて反応のバランスが適正でなく、さらに2価フェノール類へのメチレン化反応が効率よく行われないからである。

したがって、第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物は、ホルムアルデヒドを発生し得る化合物が窒素

を含む場合、非常に優れた架橋構造を形成せしめることができる。なお、その使用量は、N原子に対応した金属原子当量以上であることが必要である。

本発明においては、(a)上記基材ゴムと、(b)上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩と、(c)上記2価フェノール類と、(d)上記ホルムアルデヒドを発生し得る化合物と、および(e)上記第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物とを含有する組成物（以下、組成物Aという）をゴルフボールのコアに用いるのである。

また、本発明においては、(a)上記基材ゴムと、(f)上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と、(g)上記金属酸化物と、(c)上記2価フェノール類と、(d)上記ホルムアルデヒドを発生し得る化合物と、および(h)上記第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物とを含有する組成物（以下、組成物Bという）をゴルフボールのコアに用いるのである。

上記組成物Aおよび組成物Bにおいて、2価フェノール類の配合量は、基材ゴム100重量部

に対し2~30重量部である。2重量部未満では、樹脂化および架橋部分となる量が少なく、架橋密度が上らず、強度の向上が認められないからである。また、30重量部を越えると、樹脂化が多くなるため強度はかなり上昇するが、反発弾性が低下し、本来の飛翔性能が低下してしまうからである。

上記組成物Aおよび組成物Bにおいて、ホルムアルデヒドを発生し得る化合物の配合量は、2価フェノール類1モルに対し0.5モル~4モル、好ましくは0.7モル~1.8モルである。このホルムアルデヒドを発生し得る化合物を用いることにより、架橋構造が形成され、或種のIPN（Interpenetrating Polymer Network、相互侵入高分子網目）が形成されるのである。したがって、この化合物の配合量は、2価フェノール類の量と連動して規定されるものであり、化学量論的に定めることができる。

上記組成物Aおよび組成物Bにおいて、第Ⅲ族又は第Ⅳ族の酸化物の配合量は、1~30重量

部である。1重量部未満では、フォルムアルデヒドを発生し得る化合物から、効率よくフォルムアルデヒドを発生させ得なく、30重量部より多くは不必要だからである。

上記組成物Aにおいて、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩の配合量は、基材ゴム100重量部に対し10~60重量部であり、好ましくは20~40重量部である。10重量部未満では、コンプレッションが低下してしまい、一方、60重量部を越えるとコンプレッションが増加し、かつ、反発弾性が低下してしまうからである。

上記組成物Bにおいて、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の配合量は、基材ゴム100重量部に対し5~50重量部であり、好ましくは10~30重量部である。5重量部未満では、コンプレッションが低下してしまい、一方、50重量部を越えるとコンプレッションの増加と反発弾性の低下を招き、実用に供し得ないものとなってしまふからである。

上記組成物Bにおいて、金属酸化物の配合量

は、上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と等モル以上である

上記組成物Bにおいては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸は、金属酸化物と反応すると共に、そのエチレン性不飽和結合が重合性があるため基材ゴムにグラフト重合するのである。また、上記組成物Aでも、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩のエチレン性不飽和結合が重合性があるため基材ゴムにグラフト重合するので同様な効果がある。

これらの組成物AおよびBには、遊離基開始剤を加え、必要に応じて、さらに他の配合剤、例えば充填剤、老化防止剤等を適宜配合する。

上述のようにしてなる組成物からコアをつくるには、例えば、遊離基開始剤およびフォルムアルデヒドを発生し得る化合物を除いてそれぞれの配合成分を配合し、均質に混練した後、それに遊離基開始剤およびフォルムアルデヒドを発生し得る化合物を加えてさらに混練し、加圧下で加熱加硫して一体成形すればよい。このコ

Aにカバーを被せることにより、二重構造を有するソリッドゴルフボールを製造することができる。カバーの材質としては、バラタ、ポリウレタン、ナイロン、アイオノマー等が挙げられるが特に限定されるものではない。通常、アイオノマーを約1.0~3.0mmの厚さで使用する。なお、この組成物は、ツーピースゴルフボールのみならずワンピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール等のコアに利用可能である。  
(発明の効果)

本発明によって得られる上述した組成物からなるコアを有するソリッドゴルフボールは、該組成物が、加硫時に $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸或いはその金属塩のポリブタジエンへのグラフト化およびイオン架橋と2価フェノール類/フォルムアルデヒドを発生し得る化合物による樹脂化およびポリブタジエンとの架橋とを同時に生ぜしめるいわゆるIPN化したハイブリッド組成物であるため、通常では予期し得ない反発弾性と破壊強度を有することとなり、

このため長い飛翔距離を具備すると共に耐久性においても非常に優れたものである。

以下に実施例および比較例を示して本発明の効果を具体的に説明する。

#### 実施例、比較例

下記第1表に示される配合内容(重量部)で種々の組成物(標準例1、実施例1~6、比較例1)を調製した。

これらの組成物の調製方法は、ニーダーの如き通常の密閉型混合機等により120℃~150℃の混合温度でジクミルパーオキシサイドおよびヘキサメチレンテトラミンのようなフォルムアルデヒド発生化合物を除く配合成分を5~10分間混合した後、これにジクミルパーオキシサイドおよびヘキサメチレンテトラミンを60℃~70℃で混合することによった。

得られた未加硫コンパウンドの板状シートをコア用金型により140℃~160℃で20分~30分加硫し、固化させてコアとした。このコアを射出成形法又は圧縮成形法によりアイオノマーで

被覆し、ツーピースゴルフボールを得た。これらのゴルフボールの物性を第1表に示す。

(本頁以下余白)

第 1 表

			標準例	実 施 例						比較例
			1	1	2	3	4	5	6	1
配 合 成 分	ポリブタジエン	* 1	100	100	100	100	100	100	100	100
	アクリル酸亜鉛	* 2	20	20	20	20	20	20		20
	アクリル酸	* 3							15	
	亜鉛華	* 4	15	15	15	15	15	15	20	15
	シリカ	* 5	20	20	20	20	20	20	20	20
	老化防止剤		4	4	4	4	4	4	4	4
	ジクミルバーオキサイド	* 6	5	5	5	5	5	5	5	5
	レゾルシン	* 7		3	5	10	15	25	10	35
ボ ー ル 物 性	ヘキサメチレンテトラミン	* 8		1	2.5	3	4	6.5	2.5	9
	耐 久 性 (指数)	* 9	100	106	105	109	130	136	105	165
	反発弾性 (cm)	* 10								
	0℃		88	93	96	96	97	95	95	91
	20℃		93	97	98	99	99	95	99	92
	40℃		94	97	98	99	97	94	98	90
	コンプレッション (指数)	* 11	100	98	101	101	110	113	100	117

注) :

- \*1 日本ゼオン “BR-1220”
- \*2 サートマー社 “RT”
- \*3 関東化学製
- \*4 正同化学 “3号亜鉛華”
- \*5 日本シリカ “ニップシールVN3AQ”
- \*6 日本化薬 “パークミルD”
- \*7 住友化学工業製 “レゾルシン”
- \*8 大内新興化学 “ノクセラーH”
- \*9 破壊に至るまでの圧縮強度を測定し、標準例1を100とした指数で表示。
- \*10 JIS S 7005 に準拠。120cmの高さから落下させ、反発した高さ。
- \*11 2.54mm圧縮時の強度を測定し、標準例1を100とした指数で表示。

実施例1～5および比較例1は、標準例1にレゾルシンおよびヘキサメチレンテトラミンを配合し、加圧加熱加硫によりアクリル酸亜鉛のポリブタジエンゴムへのグラフト化とレゾル

シンおよびヘキサメチレンテトラミンによる樹脂化およびゴムとの架橋を同時に行わしめたものである。

実施例1～5は、耐久性と共に広い温度範囲に亘って反発弾性が向上し、実用レベルのコンプレッションと合わせ、良好な特性をもつことが判る。

さらに、レゾルシンとヘキサメチレンテトラミンとの配合量を増やした比較例1は、耐久性はさらに上昇するが反発弾性は低下してしまい、実用に供し得ないものとなる。

実施例6は、アクリル酸亜鉛に代えてアクリル酸を使用し、さらに亜鉛華を該アクリル酸の等モル以上配合したものである。この実施例6は、耐久性、反発弾性とも標準例1に比して高い値を示す。

代理人 弁理士 小 川 信 一  
弁理士 野 口 賢 照  
弁理士 斎 下 和 彦

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**